

文章编号: 0254-5357(2014)01-0001-11

地下水中抗生素污染检测分析研究进展

祁彦洁, 刘菲*

(水资源与环境工程北京市重点实验室, 中国地质大学(北京), 北京 100083)

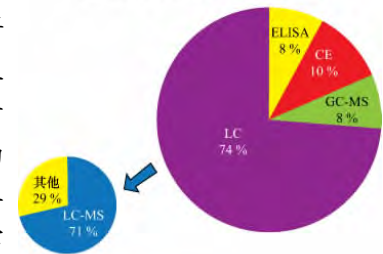
摘要: 抗生素是一类环境中新型有机污染物,其在地下水系统中的污染状况和环境行为备受关注。本文从污染来源、危害、污染现状、检测技术和迁移转化等方面综述了近年来地下水中抗生素的研究现状。抗生素主要来源于抗生素生产工业、医疗卫生业、畜牧养殖业、水产养殖业等,进入地下水中的微量抗生素不但诱导抗药性细菌的产生,更对原位微生物及人体产生危害。检测技术的进步是抗生素污染研究的重要支撑,目前已有多种抗生素污染的检测技术,其中酶联免疫技术主要用于抗生素污染初步筛查;气相色谱-质谱技术由于需要衍生化等处理过程而较少使用;毛细管电泳技术具有消耗样品量少、分析成本

低等优点,但重现性差使其应用受到限制;液相色谱技术是在抗生素检测中应用较普遍的技术,特别是液相色谱-串联质谱技术具有灵敏度高、检出限低、可检测多组分污染物等优点,应用最为广泛。近年来依托于各种检测技术在国内均有地下水中抗生素检出的报道,其检出浓度范围 $1 \sim 10^4$ ng/L不等,检出种类有磺胺类、喹诺酮类、四环素类及大环内酯类抗生素。抗生素在地下水系统中的迁移转化行为包括吸附、水解、光解、生物降解等过程,其基质复杂、含量低和产物难以定性等问题给检测提出了新的挑战。优化检测方法、开发新的预处理技术、开展全面的地下水污染调查、进行代谢产物定性分析、探索抗生素治理技术等,将是今后地下水中抗生素污染研究的主要方向。

关键词: 地下水; 抗生素; 检测技术; 迁移转化

中图分类号: P641; O656 **文献标识码:** A

2003-2010年报道抗生素检测方法文献比例



抗生素(Antibiotics)是由微生物(包括细菌、真菌、放线菌属)或高等动植物在生活过程中所产生的具有抗病原体或其他活性的一类次级代谢产物,是能干扰其他生活细胞发育功能的化学物质。1928年英国细菌学家 Alexander Fleming 首次从青霉菌中分离出青霉素,随后 Florey 和 Chain 发现其对传染病的疗效并将其用于临床。目前用于临床的抗生素已达几百种。1999年, Daughton 等^[1]首次提出环境中药物和个人护理用品(PPCPs)污染,抗生素作为药物的一类纳入 PPCPs 中。近些年研究表明国内外环境样品,如土壤、地表水、底泥等均检出了不同浓度的抗生素^[2-5]。地下水作为我国主要的饮用水水源,也有报道抗生素的检出。环境中抗生

素的存在会导致耐药性基因的产生,同时由于食物链积累也会对水生生物及人体产生危害,有报道抗生素对人体伤害表现为毒性损伤、变态反应或过敏反应以及“三致”作用等,如氯霉素可引起再生性、障碍性和溶血性贫血;青霉素、链霉素、磺胺类药物易使人产生过敏反应和变态反应,长期使用硝基咪唑类药物除了会对肝、肾造成损伤外,同时具有致癌作用和致畸、致突变效应^[6]。

抗生素的发现和检测主要得益于检测技术的发展,液相色谱-质谱联用技术具有高灵敏度、高分辨率、低检出限等优点使抗生素检测迈上了更高平台。但由于抗生素在地下水系统中环境行为的复杂性,其研究需要准确定性未知产物、从不同介质中有效提取

收稿日期: 2013-07-17; 接受日期: 2013-08-08

基金项目: 中国地质大调查项目——有机污染物指标筛选及配套分析技术方法优化(1212011121171)

作者简介: 祁彦洁, 硕士研究生, 环境工程专业。E-mail: qijianjie.happy@163.com。

通讯作者: 刘菲, 教授, 从事有机物污染监测与地下水污染治理研究工作。E-mail: feiliu@cugb.edu.cn。

和浓缩亲水性物质,而目前的某一种分析技术仍不能满足抗生素研究的需要,在一定程度上限制了研究的开展。本文综述了抗生素种类与危害、污染来源、检测技术、国内外地下水中检测情况及其在环境中迁移转化行为等,并对今后研究发展趋势作出了展望。

1 抗生素种类与危害

1.1 抗生素种类

自 1940 年以来,青霉素应用于临床,现抗生素的种类已达几千种,在临床上常用的亦有几百种,其主要是从微生物的培养液中提取或者用合成、半合成方法制造。抗生素按其结构进行分类,见表 1。

1.2 抗生素在环境介质中的潜在危害

1.2.1 诱导产生抗药性细菌

细菌长期暴露于低浓度的抗生素环境中,会增长其抗药性,从而改变人、动物和环境的微生物系统。抗药性使得抗生素无法有效地控制或抑制细菌的生长。抗药性细菌分属于众多菌属,并且同一种细菌可能对多种抗生素具有抗药性。Hoa 等^[7]检测越南北部水环境中的抗生素污染和抗药性细菌发现,在干燥季节磺胺甲恶唑的浓度与磺胺甲恶唑抗药细菌的产生成正相关,所检测到的抗药性细菌属于 25 类菌属,其中多数是不动杆菌属和气单胞菌属。Oluyeye 等^[8]在研究尼日利亚西南地区地表水

表 1 抗生素分类

Table 1 Type of antibiotics

抗生素种类	代表性的抗生素	结构特点	抗菌机理
青霉素类 (Penicillins)	青霉素 G、氨苄青霉素、羟氨苄青霉素(阿莫西林、阿莫仙)、苯唑青霉素等	天然青霉素是从青霉菌培养液中提取获得,半合成青霉素是在中间体 6-氨基青霉烷酸(6-APA)侧链上加入不同基团	最早用于临床的抗生素,疗效高,毒性低。主要作用是使易感细菌的细胞壁发育失常,致其死亡
头孢菌素类 (Cephalosporins)	头孢氨苄(先锋霉素 IV)、头孢唑啉(先锋霉素 V)、头孢拉定(先锋霉素 VI)、头孢呋辛(西力欣)、头孢曲松(罗氏芬)、头孢噻肟(凯福隆)、头孢哌酮(先锋必)等	含有头孢烯的半合成抗生素,7-氨基头孢烷酸(7-ACA)的衍生物	该类抗生素可破坏细菌的细胞壁,并在繁殖期杀菌
氨基糖苷类 (Aminoglycosides)	链霉素、庆大霉素、霉卡那素、丁胺卡那霉素等	氨基糖与氨基环醇通过氧桥连接而成的苷类抗生素	在有氧情况下,对敏感细菌起杀灭作用,其治疗指数(治疗剂量/中毒剂量)较其他抗生素为低
大环内酯类 (Macrolides)	红霉素、阿奇霉素(泰力特、希舒美)、克拉霉素、罗它霉素、麦迪霉素、螺旋霉素、交沙霉素等	本类抗生素均含有一个 12~16 碳的大内酯环,为抑菌剂,仅适用于轻中度感染,但是为目前最安全的抗生素之一	为抑菌剂,仅适用于轻中度感染,但是为目前最安全的抗生素之一
四环素类 (Tetracyclines)	四环素、土霉素、金霉素、强力霉素等	其结构均含并四苯基本骨架	广泛用于多种细菌及立克次氏体、衣原体、支原体等所致之感染
氯霉素类 (Chloramphenicols)	氯霉素、琥珀氯霉素等	含有对硝基苯基、丙二醇与二氯乙酰胺三个部分	该类抗生素脂溶性高,易进入脑脊液和脑组织,并对很多病原体有效,但可诱发再生障碍性贫血,其应用受到一定限制
林可酰胺类 (Lincosamides)	林可霉素、克林霉素等	含有氨基酸和糖苷部分,并通过肽键相连	易与核糖体上的 50S 核糖体结合,阻碍原核翻译的进行,从而使细菌死亡
磺胺类 (Sulfonamides)	磺胺噻唑、磺胺甲基嘧啶、磺胺甲氧嘧啶、磺胺氯吡嗪等	临床常用的磺胺类药物都是以对位氨基苯磺酰胺为基本结构的衍生物,磺酰胺基上的氢可被不同杂环取代,形成不同种类的磺胺药	该类抗生素通过竞争性抑制叶酸代谢循环中的对氨基苯甲酸而抑制细菌性增殖
喹诺酮类 (Quinolones)	萘啶酸、环丙沙星、司帕沙星、西他沙星等	目前已有四代喹诺酮类抗生素,结构中均含有羧基基团,第三代药物分子中均有氟原子,第四代药物在第三代基础上引入 8-甲氧基	该类抗生素以细菌的脱氧核糖核酸(DNA)为靶,抑制 DNA 回旋酶,进一步造成细菌 DNA 的不可逆损害,达到抗菌效果

及地下水中革兰氏阴性细菌的抗药性发现,10% 的细菌对四种或四种以上的抗生素具有抗药性,抗药性最高的菌属是肠杆菌属、假单胞菌属和变形杆菌属。这些菌株携带抗药性基因也成为了一种新型污染物。

1.2.2 对水生生物及人体健康的危害

抗生素主要用于抑制细菌生长,所以对水生生物有不可避免的影响。Sanderson 等^[9]对 226 种抗生素使用半数效应浓度(EC50) 进行毒性评价,结果表明,20% 抗生素对海藻有高毒性,6% 抗生素对水蚤有剧毒(EC50 < 0.1 mg/L),44% 抗生素为高毒性(EC50 < 1 mg/L),约有 1/3 的抗生素对鱼类有高毒性,超过 50% 的抗生素对鱼类有毒(EC50 < 10 mg/L)。由此可见,长期的低浓度抗生素存在会对水生生物产生危害,破坏生态平衡。

我国大部分地区的引用水源均为地下水,目前现有的水处理技术无法彻底清除水中抗生素,许多研究报道在引用水中检测出抗生素及抗药性细菌^[10-12]。虽然检测出的抗生素只有痕量水平,但是长期饮用仍会影响人体免疫系统,降低机体免疫力^[13]。同时微量的抗生素可能影响人体肠道细菌平衡。另外,抗生素可通过食物链富集,导致人群高浓度暴露,给人类带来极大危害。

2 地下水中抗生素来源

抗生素污染主要来源于抗生素生产工业、医用抗生素、兽用抗生素和水产养殖业等。这些污染源不断地向环境中排放低浓度抗生素,使抗生素成为“假持久性有机污染物”。

2.1 抗生素生产工业

抗生素制药过程产生的废水含有较高浓度的抗生素,这些抗生素很难被一般的处理技术降解。Sim 等^[14]报道,在药物生产废水出水的 8 个样品中 4 个样品检测到磺胺噻唑和氟苯尼考,所检测的抗生素总浓度在市政污水处理厂废水、养殖污水处理厂废水、医院污水处理厂废水、药物生产污水处理厂废水中位列第二,仅次于养殖污水处理厂废水。Fick 等^[15]研究药品原料生产对地表水、地下水及应用水的污染发现,未充分处理的药物生产废水造成了环境中抗生素极大的污染,是环境中抗生素的主要污染源之一。

2.2 医疗卫生业

医用抗生素主要的污染源有: 丢弃的过期的抗生素药品、食用或使用抗生素的病人的排泄物、残留

在丢弃的医疗器械上的抗生素等。Verlicchi 等^[16]对意大利北部坡河流域的一个城镇的中、大型两家不同规模的医院的出水进行检测,并且同时检测处理其中较大规模医院的废水污水处理厂的进水和出水,研究发现,医院废水中氧氟沙星、阿奇霉素、克拉霉素、甲胺咪硫和甲硝唑的含量分别占污水处理厂的 67%、67%、53%、52% 和 45%。研究还发现,医院废水中所检测的 73 种药物浓度平均水平高于市政污水浓度。Brown 等^[17]检测美国新墨西哥州一家医院的出水发现,采集的 5 个样品中 4 个样品检测出高浓度的抗生素,并且研究中的 6 种目标抗生素至少在一个样品中被检出。由此可见,医疗废水经处理后的出水仍含有多种较高浓度的抗生素,这些出水排放到环境中,再经过一系列迁移转化进入地下水就会造成地下水的抗生素污染。

2.3 畜牧养殖业

兽用抗生素主要用于动物疾病,同时也作为生长促进剂和亚治疗剂长期添加于动物食物中。由于抗生素较难被动物的肠道吸收,大部分以抗生素原型或其代谢产物排出体外^[18]。Zhao 等^[19]在我国 8 个省的大规模家畜和家禽饲养场采集 143 个动物粪便样品,检测发现,所有样品中均可检测到多种抗生素,大多数氟喹诺酮类抗生素和四环素类抗生素检出频率和几何平均污染水平都相近,都高于磺胺类抗生素,不同地区和不同种类动物粪便中抗生素的检出浓度和种类都有所差异。Li 等^[20]检测动物粪便中的 14 种抗生素,最高检出浓度达 56.81 mg/kg,为四环素;磺胺类抗生素的检出率最高,达到 57.41%;同时通过危害系数(Hazard Quotient, HQ) 评价动物粪便中存在的 14 种抗生素对生态环境的危险(HQ 为计算环境中污染物浓度与环境可承受污染物浓度的比值, HQ < 1 则对环境无影响)。其中土霉素、金霉素、四环素和泰乐菌素的 HQ 值均高于 1,分别为 15.75、7.60、1.40 和 1.07,土霉素与金霉素的危害系数远大于 1,会严重危害环境中的微生物,由于其浓度高,无法有效自然降解,会随堆放、施肥等过程进入环境。在许多国家,动物粪便作为有机肥料广泛施用于田间,形成了非点源污染源。污染的土壤经雨水淋滤、地表径流等作用使抗生素污染地表水和地下水。

2.4 水产养殖业

随着水产品需求的增加,水产养殖业的规模不断增大。为了加快水产品增长、减少损失,往往在水环境中投加大量的抗生素。然而,投加的抗生素只

能被利用一部分,其余的抗生素大多残留在水体或底泥中。国内外均有在养殖场水塘、底泥、养殖场附近水域中检出抗生素的报道。Zheng等^[21]对我国北部湾水样进行检测发现,在水产养殖场附近水样中的罗红霉素、磺胺甲恶唑、磺胺二甲嘧啶的浓度高于其他水样的浓度,说明水产养殖业可能造成了环境中抗生素污染。Lalumera等^[22]对意大利2个鲑鱼养殖场和3个鲈鱼养殖场的底泥进行检测,发现土霉素和氟甲喹的最高浓度达246.3 μg/kg和578.8 μg/kg。水产养殖业的水体直接暴露于环境中极易造成环境污染,同时使环境中产生抗药性基因。Gao等^[23]检测我国天津6个水产养殖场的四环素类和磺胺类抗生素的抗药性基因,发现普遍存在磺胺类抗药性基因。这些抗药性基因和抗生素一同进入环境,成为新型污染物。

3 地下水中抗生素检测技术

抗生素污染问题日益受到关注,地下水中抗生素污染具有污染浓度低的特点,因而更低的检出限、更多的检测成分、更短的检测时间成为地下水中抗生素检测方法的研究热点。抗生素的检测技术有很多种,常用的是酶联免疫检测技术、气相色谱-质谱联用技术、毛细管电泳分析技术、液相色谱技术等。

3.1 酶联免疫检测技术

酶联免疫检测技术(ELISA)属于标记免疫学技术的一种,1971年由瑞典学者和荷兰学者分别提出,其操作过程简单易行,多应用于食品中抗生素的筛查,同时也有学者将此技术应用于环境液体样品。Kumar等^[24]使用酶联免疫检测技术检测地表水和地下水中的泰乐菌素和四环素,检出限分别为0.10 μg/L和0.050 μg/L,认为此方法是一种快速、简单的检测方法。Shelver等^[25]使用酶联免疫法检测水中15种磺胺类抗生素,检出限<0.04 μg/L,并将该方法用于水中磺胺类抗生素污染的筛查。

但是,ELISA对试剂的选择性高,很难同时分析多种成分,对结构类似的化合物有一定程度的交叉,用于分析分子量很小的化合物和不稳定的化合物有一定的困难。此方法适合于对样品中抗生素检测的初步筛查,可与其他检测方法结合使用,提高检测效率。

3.2 气相色谱-质谱检测技术

气相色谱-质谱检测技术(GC-MS)使用电子轰击(EI)作为离子源,形成稳定的碎片离子峰,有广泛的谱库并且有较好的分离能力。Sacher等^[26]

使用GC-MS检测水中呋喃唑酮、布洛芬、氯贝酸、双氯芬酸、萘普生、酮洛芬、吲哚美辛、菲诺洛芬、降脂苯酰二甲苯氧庚酸、安定、依托贝特等药物。

但是GC-MS主要应用于易挥发、热稳定的化合物检测。测定抗生素时需要先将其衍生化,而多组分检测已成为一种发展趋势,不同种类的抗生素具有不同的官能团,衍生化过程繁琐,易带入分析误差,目前已较少使用。

3.3 毛细管电泳检测技术

毛细管电泳检测技术(CE)是一类以毛细管为分离通道、以高压直流电场为驱动力的新型液相分离技术。分辨率高于高效液相色谱,进样量只需1~50 nL。Wen等^[27]使用分散液液微萃取(DLLME)-毛细管电泳(CE)-二级阵列(DAD)检测技术检测水样中5种磺胺类抗生素,方法保留时间在5 min内,检出限为0.020~0.570 μg/mL。毛细管电泳检测技术具有灵敏度不高的缺点,为了使毛细管电泳检测技术应用更加广泛,常通过样品预处理以及配以灵敏度更高的检测器,如诱导荧光检测器(LIF)、电化学检测器(ECD)、质谱(MS)、串联质谱(MS/MS)等改善其灵敏度^[28]。Suárez等^[29]用多壁碳纳米管(MWNTS)-毛细管电泳(CE)-质谱检测技术检测水样中的四环素类抗生素,使10 mL样品的检出限达到0.30~0.69 μg/L。

毛细管电泳检测技术的短保留时间适合高通量样品分析。毛细管电泳技术的分离原理是以电场驱动带电荷的基团进行分离的,而抗生素在不同的环境条件下所带电荷的多少和正负都是会发生改变的,导致了其重现性差,仍有较大提升空间。

3.4 液相色谱检测技术

液相色谱检测技术(LC)主要配有荧光检测器(FLD)、紫外检测器(UV)、二级阵列检测器(DAD)以及质谱或者串联质谱检测器。测定范围广泛,弥补了气相色谱分析技术用于分析热不稳定、难挥发、强极性化合物的缺点。液相色谱流动相参与的分离机制,其流动相的组成、比例以及pH值等均可灵活调节,能够使相当数量极难分离的待测物质得以测定。Blackwell等^[30]应用高效液相色谱-紫外检测器检测地下水及地表水中的土霉素、磺胺氯哒嗪、泰乐菌素三种四环素,其检出限分别为0.35 μg/L、0.25 μg/L、0.35 μg/L。Xu等^[31]使用液相色谱-荧光检测器检测河水及食品中5种磺胺类抗生素,河水样品的检出限为0.011~0.018 μg/L。

近些年色谱技术也在不断改进,超高效液相色

谱(UPLC)、高分离度快速液相色谱(RRLC)和超快速液相色谱(UFLC)等高性能技术的应用使检测分析更加高效。Herrera-Herrera等^[32]应用分散液液微萃取-超高效液相色谱同时检测水样中磺胺类和喹诺酮类25种抗生素,大大增加了液相色谱法同时检测抗生素的数目,缩短了检测时间,其检出限范围为0.35~10.5 μg/L。虽然液相色谱检测方法使用普遍,但仅能显示出色谱峰和保留值,不能提供待测组分的结构信息或对未知待测化合物进行结构鉴定,很难对待测组分作出准确的定性判断等。

随着检测仪器的不断发展,液相色谱-质谱检测技术(LC-MS)进入了抗生素检测领域。LC-MS结合了液相色谱与质谱两者的优点,将色谱的高分离性能和质谱的高鉴别特征相结合,使分析范围更广、灵敏度更高、定性结构更可靠。不同的质谱质量分析器使不同的质谱仪器各具优势,目前比较常用的质谱仪器有:四极杆质谱仪(Q)、离子阱质谱仪(IT)、飞行时间质谱仪(TOF)等。单极质谱已经不能满足分析测试的需求,将质谱串联发挥其各自的优点成为了检测分析的趋势,如三重四极杆质谱仪(QqQ)、四极杆飞行时间质谱仪(Q-TOF)、四极杆线性离子阱质谱仪(Q-Trap)等。

三重四极杆质谱仪(QqQ)是目前较为普遍使用的质谱检测器,第一组四极杆选母离子,第二组四极杆作为碰撞室对母离子进行碰撞解离,第三组四极杆作为质量分析器完成离子分析。QqQ具有较低的检出限,适用于痕量分析。López-Serna等^[33]使用超高效液相色谱-串联质谱(UHPLC-MS/MS),分别使用正离子和负离子两种模式,共检测74种抗生素,检出限范围为0.01~50 ng/L,很大程度地降低了检出限,增加了分析物数量。

四极杆-飞行时间串联质谱仪(Q-TOF)是由四极杆质谱和飞行时间质谱组成的串联型质谱仪,在进行MS/MS质谱实验时,第一组四极杆质谱选取单一离子并将它送入碰撞活化室与惰性气体发生碰撞并使母离子发生诱导裂解,碰撞活化室由六极杆组成,在工作状态下四极杆上仅有射频电位,因而所有离子均能通过碰撞活化室,到达垂直飞行时间质谱的加速器中,在排斥极的作用下,离子进入TOF-MS进行质量分离,仪器的最终检测器为高敏感性的微通道板。Q-TOF相对于QqQ具有高分辨和质量精确度等优点,可以帮助我们更准确地了解化合物裂解后离子碎片的质量数,适用于判断分析抗生素的代谢转化产物。Le Fur等^[34]使用液相色谱-电

喷雾电离-QTOF分析水样中磺胺喹啉的光转化产物,判断其光转化产物为2-氨基喹啉、磺胺喹啉同分异构体、2-(N-对苯并醌亚胺)-喹啉及其同分异构体。

四极杆线性离子阱质谱仪(Q-Trap)把串联四极杆-线性离子阱技术结合在一起,保留了串联四极杆质谱仪的优点,如母离子扫描(PS)、中性丢失扫描(NL)、MRM定量功能,同时克服了传统3D离子阱质谱仪诸如低质量截止点(1/3效应)、空间电荷效应、碰撞效率低、定量功能差等缺点,是一台集优异定性与定量功能于一体的质谱仪。Gros等^[35]使用Q-Trap检测环境水样中73种药物,采用SRM模式同时给出比普通三重四极杆离子扫描灵敏度更高的增强型离子扫描,方法检出限为0.1~55 ng/L。

串联质谱的使用使抗生素检测进入了一个全新阶段,但同时也存在一些不足,如:质谱谱库不健全、基质效应问题等。

综上所述,酶联免疫检测技术主要应用于抗生素检测的初步筛查;气相色谱-质谱检测技术由于其主要用于易挥发、热稳定的检测等局限,目前该技术已较少使用;毛细管电泳检测技术在抗生素检测领域有较大的研究空间,但并没有被广泛使用;液相色谱检测技术是目前使用最广泛的检测技术,而液相色谱-串联质谱检测技术占据液相色谱检测技术重要部分。

4 地下水中抗生素的检出

随着抗生素作为新型污染物成为焦点,国内外许多文献报道了地下水中抗生素污染。表2为不同国家在不同采样地点采集的地下水中,检出的抗生素种类及其浓度。

由表2可以看出,地下水环境中各类抗生素在各个国家地区污染程度不一,低浓度的只有1 ng/L左右,高浓度则可达 10^3 ng/L甚至 10^4 ng/L,这可能是由于不同国家抗生素的使用情况不同,采样的区域功能不同造成的。但仍然可以看出磺胺类、喹诺酮类、四环素类及大环内酯类抗生素是地下水中常见的抗生素污染物。我国作为抗生素生产和使用大国,地下水中抗生素污染相关调查还很不全面,相关文献报道还较少。

5 抗生素在地下水系统中的迁移转化

5.1 抗生素进入地下水的途径

抗生素工业生产的抗生素主要用于医疗卫生、

表 2 不同国家地下水中检出的抗生素种类及其浓度
Table 2 Occurrence of antibiotics and their concentration in groundwater of different countries

国家	检出成分	类别	检测的最高浓度 $\rho / (\text{ng} \cdot \text{L}^{-1})$	采样地点	参考文献
美国	磺胺甲基异恶唑	磺胺类	1110	美国大范围	[36]
	甲氧苄氨嘧啶	磺胺增效剂	18	加利福尼亚州 饮用水水源地下水	[37]
	磺胺甲基噻唑	磺胺类	54	畜牧养殖场 附近地下水	[38]
	磺胺二甲噻唑	磺胺类	616		
	磺胺二甲恶唑	磺胺类	40		
	磺胺噻唑	磺胺类	305		
	红霉素	大环内酯类	2380		
	林可霉素	大环内酯类	416		
	莫能菌素	大环内酯类	350		
	泰妙菌素	大环内酯类	29		
中国	四环素	四环素类	5.2	天津市蔬菜种植地 地下水	[39]
	磺胺甲基异恶唑	磺胺类	9.5		
	磺胺邻二甲氧嘧啶	磺胺类	78.3		
	氯霉素	酰胺醇类	28.1		
	环丙沙星	喹诺酮类	42.5		
	林可霉素	大环内酯类	8.3		
瑞典	磺胺间二甲氧嘧啶	磺胺类	128	广西省养猪场 地下水	[40]
	磺胺噻唑	磺胺类	1.47		
	磺胺间甲氧嘧啶	磺胺类	19		
	甲氧苄氨嘧啶	磺胺增效剂	1.16		
	环丙沙星	喹诺酮类	14000		
	依诺沙星	喹诺酮类	1900		
	恩诺沙星	喹诺酮类	67		
德国	洛美沙星	喹诺酮类	35	制药厂附件村庄井 地下水	[15]
	诺氟沙星	喹诺酮类	31		
	氧氟沙星	喹诺酮类	160		
	甲氧苄氨嘧啶	磺胺增效剂	55		
	脱水红霉素	大环内酯类	49		
法国	磺胺甲恶唑	磺胺类	410	巴符洲 地下水	[26]
	磺胺甲恶唑	磺胺类	3.0		
西班牙	甲氧苄氨嘧啶	磺胺增效剂	1.4	罗纳-阿尔卑斯 区域地下水	[41]
	罗红霉素	大环内酯类	1.3		
	四环素	四环素类	141		
	土霉素	四环素类	41.0		
	多西霉素	四环素类	188		
	金霉素	四环素类	34.2		
	脱水红霉素	大环内酯类	1.68		
	阿奇霉素	大环内酯类	1620		
	罗红霉素	大环内酯类	3.23		
	克拉霉素	大环内酯类	5.11		
	交沙霉素	大环内酯类	3.8		
	螺旋霉素	大环内酯类	2980		
	替米考星	大环内酯类	820		
	磺胺甲恶唑	磺胺类	16.6		
	磺胺噻唑	磺胺类	37.1		
	磺胺二甲噻唑	磺胺类	29.1		
	西班牙东北部 巴塞罗那	氧氟沙星	喹诺酮类		
环丙沙星		喹诺酮类	443		
诺氟沙星		喹诺酮类	462		
单诺沙星		喹诺酮类	543		
依诺沙星		喹诺酮类	323		
恩诺沙星		喹诺酮类	264		
氟甲喹		喹诺酮类	4.3		
甲氧苄氨嘧啶		磺胺增效剂	9.4		

畜牧养殖业、水产养殖业。抗生素进入环境、在环境中迁移转化途径如图 1 所示。抗生素生产工业废水及医院废水会排入污水处理厂,然而污水处理过程并不能除去所有抗生素,抗生素会随污水处理厂出水进入地表水。医用抗生素和兽用抗生素中的部分过期药物、残留在包装及医疗器械上的抗生素大部分会填入垃圾填埋场,如果垃圾填埋场防渗措施不健全,抗生素会随垃圾渗滤液进入土壤。动物性食品及水产养殖业食品都报道了有残留抗生素^[43-45],这部分抗生素则会随着人类食用进入人体。动物及人类食用或使用的抗生素并不能被完全吸收,相当大一部分以其原型或代谢产物排出体外,而动物粪便又常作为有机肥施用于农业土壤中,造成土壤污染。水产养殖业的抗生素可被底泥吸附,而底泥又常被用作土壤调节剂,将抗生素带入土壤。污水处理厂的再生水灌溉及活性污泥的应用同样可造成土壤抗生素污染。土壤中的抗生素可随降雨、渗滤、地表径流等多种途径进入地表水和地下水,地表水和地下水通过补给关系造成交叉污染。



图 1 环境中抗生素的迁移途径
Fig. 1 Migration of antibiotics in the environment

5.2 抗生素在地下水系统中的迁移转化

抗生素进入地下水系统中会在土壤、水以及沉积物中重新分配,常常会发生吸附、水解、光降解和微生物降解等一系列转化过程。经过各种迁移转化后,抗生素的存在状态和形式都发生了变化,它可能存在于水相、固相或者生物相中,可能以原型或者纷繁复杂的产物形式存在。由于抗生素在地下水系统中含量低、水溶性比较大,给分离和富集的技术提出的更高的要求,传统的液液萃取和固相萃取很难满

足要求;而抗生素及其分解产物的水溶性致使在分析技术上更倾向于以 HPLC 为前导的各种技术,但 HPLC 为前导的 UPLC、HPLC-MS、HPLC-MS/MS 和 UPLC-MS/MS 等由于其复杂的溶剂效应而没有成熟的质谱库来进行定性分析。前处理技术的缺失和液相色谱质谱库的不完善给抗生素在地下水系统中的迁移转化研究带来了极大的障碍。这种障碍在各个环境过程中均得到了体现。

5.2.1 吸附作用

抗生素在地下水系统中会与土壤及底泥发生吸附作用,其吸附行为与抗生素自身的结构、土壤及底泥有机质含量、pH 值、阳离子交换量等多种因素有关。Kim 等^[46]研究了四环素、阿莫西林、磺胺噻唑三种抗生素在粉砂壤土和砂质壤土两种土壤上的吸附行为,结果表明,土壤的吸附量随土壤 pH 值的降低和土壤有机质含量的增加而增加,三种抗生素在粉砂壤土上的吸附量明显高于砂质壤土的吸附量,阿莫西林和磺胺噻唑更易迁移,而四环素易吸附于有机质相对较高的酸性土壤中。据报道,四环素类抗生素在土壤及底泥上吸附较强,大环内酯类抗生素和喹诺酮类抗生素在土壤和底泥上也均有吸附,磺胺类抗生素则相对较弱, β -内酰胺类抗生素由于其强极性和羧酸基团在土壤上的吸附极弱^[47]。

一般来说,吸附作用影响着抗生素在环境中的迁移,吸附能力强的抗生素在环境中不易迁移,较稳定,易蓄积;而吸附作用弱的抗生素则易被淋洗,随着水循环迁移从而进入地下水。在吸附的复杂过程中,抗生素在吸附剂表面可能已经和吸附剂发生了化学反应生成了新的物质,而我们无从识别,认为其全部以原型的形式吸附在吸附剂表面,限制了对吸附这一过程的深入理解。

5.2.2 水解作用

水解是易溶于水的抗生素降解的重要方式,pH 值、离子强度等是影响抗生素水解的主要因素。Xuan 等^[48]报道了土霉素水解作用符合一级反应动力学,初始浓度为 10~230 $\mu\text{mol/L}$ 的土霉素其水解速率约为每天 (0.094 ± 0.001) $\mu\text{mol/L}$ 到 (0.106 ± 0.003) $\mu\text{mol/L}$ 。溶液的 pH 值和温度对土霉素水解作用有显著影响,土霉素水解和光降解的主要产物有 4-差向土霉素、 α -脱水土霉素、 β -载体蛋白土霉素。

但不是所有抗生素都易发生水解作用,有报道磺胺类和喹诺酮类抗生素难以发生水解作用,在水环境中相对稳定,半衰期较长^[49-50]。抗生素水解产

物相关报道较少,可以作为今后的研究方向。在此方向上,其水解产物的识别是研究的重点。

5.2.3 光降解作用

光解作用通常发生在可受到光照的地表水和土壤表面,其主要受光照强度和频率影响,同时也会受到 pH 值、离子强度、基质类型等因素的影响^[49-50]。光降解的反应类型有很多种,如光氧化、光还原、光水解、光重排等。据报道四环素类、喹诺酮类、磺胺类、大环内酯类、硝基咪唑类等抗生素在光照条件下均可发生降解作用^[53-58]。Le Fur 等^[34]分析了磺胺喹啉的光转化产物主要为 2-氨基喹啉、磺胺喹啉同分异构体、2-(N-对苯并醌亚胺)-喹啉及其同分异构体。光降解作用可能主要产生抗生素的异构体,但相关研究还较少。Wammer 等^[59]研究自然水体中四环素的光降解发现,四环素在很大的 pH 值范围和水硬度范围内都可以发生光降解,其降解产物失去了抑菌活性。但是并没有报道光解产物是否存在其他危害。

5.2.4 微生物降解作用

微生物降解主要是在微生物的作用下,抗生素的结构发生改变,从而使其理化性质发生改变。抗生素由于自身结构性质不同,一些抗生素易发生生物降解,而一些抗生素则很难生物降解。例如,Maki 等^[60]向养鱼场底泥中分别加入 5 种抗生素(氨比西林、多西霉素、土霉素、甲矾氯霉素和交沙霉素),发现氨比西林、多西霉素、土霉素和甲矾氯霉素均发生了明显的生物降解,而交沙霉素几乎没有发生降解。

微生物降解会受到环境基质类型、微生物种群等因素的影响。Girardi 等^[61]发现环丙沙星在液体环境中难以发生生物降解,而在生物活性土壤和非生物活性土壤上均可降解,且在生物活性土壤上降解较快。

6 研究展望

当前国内外对地下水的抗生素污染开展了许多研究,特别是污染调查研究,已经检测到地下水中存在抗生素污染并获得了某些区域的污染情况数据,但也应该看到目前研究的不足。首先,地下水中存在的抗生素污染都是微量甚至痕量的,所以更低的检出限,更简便、快捷、准确的定性定量分析方法是迫切需求的;其次,我国是农业及畜牧业大国,可能存在潜在的地下水污染,但并没有开展全面的地下水调查,为了更好地了解污染现状,我国有必要全面调查并建立抗生素污染数据库,为以后的研究治理

提供数据依据;再者,对一些抗生素的迁移转化研究仍处在实验室水平,并且在检测分析上缺少谱库,造成转化代谢产物无法识别,从而使抗生素在地下水中的迁移转化机理、代谢转化产物及其毒性不明确,可进一步研究。同时,抗生素污染治理技术的探索仍处于初级阶段,这些问题仍待广大学者研究解决。

7 参考文献

- [1] Daughton C H, Ternes T A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? [J]. *Environmental Health Perspectives*, 1999, 107(6): 907-938.
- [2] Luo Y, Xu L, Rysz M, Wang Y Q, Zhang H, Alvarez P J J. Occurrence and transport of tetracycline, sulfonamide, quinolone, and macrolide antibiotics in the Haihe River Basin, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(5): 1827-1833.
- [3] Li W H, Shi Y L, Gao L H, Liu J M, Cai Y Q. Occurrence of antibiotics in water, sediments, aquatic plants, and animals from Baiyangdian Lake in North China [J]. *Chemosphere*, 2012, 89(11): 1307-1315.
- [4] Kumar R R, Lee J T, Cho J Y. Fate, occurrence, and toxicity of veterinary antibiotics in environment [J]. *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*, 2012, 55(6): 701-709.
- [5] Silva B F D, Jelic A, Rebeca L S, Mozeto A A, Petrovic M, Barceló D. Occurrence and distribution of pharmaceuticals in surface water, suspended solids and sediments of the Ebro River Basin, Spain [J]. *Chemosphere*, 2011, 85(8): 1331-1339.
- [6] 王路光, 朱晓磊, 王靖飞, 田在锋. 环境水体中的残留抗生素及其潜在风险 [J]. *工业水处理*, 2009, 29(5): 11-14.
- [7] Hoa P T P, Managaki S, Nakada N, Takada H, Shimizu A, Anh D H, Viet P H, Suzuki S. Antibiotic contamination and occurrence of antibiotic-resistant bacteria in aquatic environments of northern Vietnam [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(15): 2894-2901.
- [8] Oluyeye J O, Dada A C, Odeyemi A T. Incidence of multiple antibiotic resistant gram-negative bacteria isolated from surface and underground water sources in south western region of Nigeria [J]. *Water Science and Technology*, 2009, 59(10): 1929-1934.
- [9] Sanderson H, Brain R A, Johnson D J, Wilson C J, Solomon K R. Toxicity classification and evaluation of four pharmaceuticals classes: Antibiotics, antineoplastics, cardiovascular, and sex hormones [J]. *Toxicology*, 2004, 203: 27-40.
- [10] Lascowski K M S, Guth B E C, Martins F H, Rocha S P D, Irino K, Pelayo J S. Shiga toxin-producing *Escherichia coli* in drinking water supplies of north Parana State, Brazil [J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2013, 114(4): 1230-1239.
- [11] Ivone V M, Olga C N, Célia M M. Diversity and antibiotic resistance in *Pseudomonas spp.* from drinking water [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 426: 366-374.
- [12] Emmanuelle V, Cécile C O, Marie F G L. Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2011, 9(1): 103-114.
- [13] Jones O A, Lester J N, Voulvoulis N. Pharmaceuticals: A threat to drinking water? [J]. *Trends in Biotechnology*, 2005, 23(4): 163-167.
- [14] Sim W J, Lee J W, Lee E S, Shin S K, Hwang S R, Oh J E. Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures [J]. *Chemosphere*, 2011, 82(2): 179-186.
- [15] Fick J, Soederstrom H, Lindberg R H, Phan C, Tysklind M, Larsson D G J. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Contamination of surface, ground, and drinking water from pharmaceutical production [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2009, 28(12): 2522-2527.
- [16] Verlicchi P, Aukidy M A, Galletti A, Petrovic M, Barceló D. Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 430: 109-118.
- [17] Brown K D, Kulis J, Thomson B, Chapman T H, Mawhinney D B. Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 366(2-3): 772-783.
- [18] Sarmahet A K, Meyer M T, Boxall A B A. A global perspective on the use, sales exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(5): 725-759.
- [19] Zhao L, Dong Y H, Wang H. Residues of veterinary antibiotics in manures from feedlot livestock in eight provinces of China [J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(5): 1069-1075.

- [20] Li Y X , Zhang X L , Li W , Lu X F , Liu B , Wang J. The residues and environmental risks of multiple veterinary antibiotics in animal faeces [J]. *Environmental Monitoring and Assessment* , 2013 , 185 (3) : 2211 – 2220.
- [21] Zheng Q , Zhang R J , Wang Y H , Pan X H , Tang J H , Zhang G. Occurrence and distribution of antibiotics in the Beibu Gulf , China: Impacts of river discharge and aquaculture activities [J]. *Marine Environmental Research* , 2012 , 78 : 26 – 33.
- [22] Lalumera G M , Calamari D , Galli P , Castiglioni S , Crosa G , Fanelli R. Preliminary investigation on the environmental occurrence and effects of antibiotics used in aquaculture in Italy [J]. *Chemosphere* 2004 , 54(5) : 661 – 668.
- [23] Gao P P , Mao D Q , Luo Y , Wang L M , Xu B J , Xu L. Occurrence of sulfonamide and tetracycline-resistant bacteria and resistance genes in aquaculture environment [J]. *Water Research* , 2012 , 46(7) : 2355 – 2364.
- [24] Kumar K , Thompson A , Singh A K , Chander Y , Gupta S C. Enzyme-linked immunosorbent assay for ultratrace determination of antibiotics in aqueous samples [J]. *Journal of Environmental Quality* , 2004 , 33(1) : 250 – 256.
- [25] Shelver W L , Shappell N W , Franek M , Rubio F R. ELISA for sulfonamides and its application for screening in water contamination [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* , 2008 , 56(15) : 6609 – 6615.
- [26] Sacher F , Lange F T , Brauch H J , Blankenhorn I. Pharmaceuticals in groundwaters analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg , Germany [J]. *Journal of Chromatography A* , 2001 , 938 (1 – 2) : 199 – 210.
- [27] Wen Y Y , Li J H , Zhang W W , Chen L X. Dispersive liquid-liquid microextraction coupled with capillary electrophoresis for simultaneous determination of sulfonamides with the aid of experimental design [J]. *Electrophoresis* , 2011 , 32(16) : 2131 – 2138.
- [28] García-Campaña A M , Gámiz-Gracia L , Lara F J , del Olmo Iruela M , Cruces-Blanco C. Applications of capillary electrophoresis to the determination of antibiotics in food and environmental samples [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* , 2009 , 395(4) : 967 – 986.
- [29] Suárez B , Santos B , Simonet B M , Cárdenas S , Valcárcel M. Solid-phase extraction-capillary electrophoresis-mass spectrometry for the determination of tetracyclines residues in surface water by using carbon nanotubes as sorbent material [J]. *Journal of Chromatography A* , 2007 , 1175(1) : 127 – 132.
- [30] Blackwell P A , Lützhøft H C H , Ma H P , Halling-Sørensen B , Boxall A B A , Kay P. Fast and robust simultaneous determination of three veterinary antibiotics in groundwater and surface water using a tandem solid-phase extraction with high-performance liquid chromatography-UV detection [J]. *Journal of Chromatography A* , 2004 , 1045(1 – 2) : 111 – 117.
- [31] Xu X , Su R , Zhao X , Liu Z , Zhang Y P , Li D , Li X Y , Zhang H Q , Wang Z M. Ionic liquid-based microwave-assisted dispersive liquid-liquid microextraction and derivatization of sulfonamides in river water , honey , milk , and animal plasma [J]. *Analytica Chimica Acta* , 2011 , 707(1) : 92 – 99.
- [32] Herrera-Herrera A V , Hernández-Borges J , Borges-Miquel T M , Rodríguez-Delgado M A. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with ultra-high performance liquid chromatography for the simultaneous determination of 25 sulfonamide and quinolone antibiotics in water samples [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* , 2013 , 75 : 130 – 137.
- [33] López-Serna R , Petrovic M , Barceló D. Development of a fast instrumental method for the analysis of pharmaceuticals in environmental and wastewaters based on ultra high performance liquid chromatography (UHPLC) -tandem mass spectrometry (MS/MS) [J]. *Chemosphere* , 2011 , 85(8) : 1390 – 1399.
- [34] Le Fur C , Legeret B , de Sainte Claire P , Wong-Wah-Chung P , Sarakha M. Liquid chromatography/electrospray ionization quadrupole time-of-flight mass spectrometry for the analysis of sulfaquinolone byproducts formed in water upon solar light irradiation [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* , 2013 , 27(6) : 722 – 730.
- [35] Gros M , Petrovic M , Barceló D. Tracing pharmaceutical residues of different therapeutic classes in environmental waters by using liquid chromatography/quadrupole-linear ion trap mass spectrometry and automated library searching [J]. *Analytical Chemistry* , 2009 , 81 : 898 – 912.
- [36] Barnes K K , Kolpin D W , Furlong E T , Zaugg S D , Meyer M T , Barber L B. A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States— I) Groundwater [J]. *Science of the Total Environment* , 2008 , 402(2 – 3) : 192 – 200.
- [37] Fram M S , Belitz K. Occurrence and concentrations of

- pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409 (18): 3409 – 3417.
- [38] Bartelt-Hunt S, Snow D D, Damon-Powell T, Miesbach D. Occurrence of steroid hormones and antibiotics in shallow groundwater impacted by livestock waste control facilities [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2011, 123(3–4): 94 – 103.
- [39] Hu X G, Zhou Q X, Luo Y. Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China [J]. *Environmental Pollution*, 2010, 158(9): 2992 – 2998.
- [40] Zhou L J, Ying G G, Liu S, Zhao J L, Chen F, Zhang R Q, Peng F Q, Zhang Q Q. Simultaneous determination of human and veterinary antibiotics in various environmental matrices by rapid resolution liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2012, 1244: 123 – 138.
- [41] Vulliet E, Cren-Olivé C. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption [J]. *Environmental Pollution* 2011, 159(10): 2929 – 2934.
- [42] López-Serna R, Jurado A, Vázquez-Suñé A, Carrera J, Petrovic M, Barceló D. Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain [J]. *Environmental Pollution*, 2013, 174: 305 – 315.
- [43] Navrátilová P, Borkovc I O, Dracková M, Janštová B, Vorlová L. Occurrence of tetracycline, chlortetracyclin, and oxytetracycline residues in raw cow's milk [J]. *Czech Journal of Food Sciences*, 2009, 27(5): 379 – 385.
- [44] Hurtado D M J, Maggi L, Bonetto L, Carmena B R, Lezana A, Mocholí F A, Carmona M. Validation of antibiotics in catfish by on-line solid phase extraction coupled to liquid chromatography tandem mass spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2012, 134(2): 1149 – 1155.
- [45] Vragovic N, Bažulic D, Njari B. Risk assessment of streptomycin and tetracycline residues in meat and milk on Croatian market [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2011, 49(2): 352 – 355.
- [46] Kim Y K, Lim S J, Han M H, Cho J Y. Sorption characteristics of oxytetracycline, amoxicillin, and sulfathiazole in two different soil types [J]. *Geoderma*, 2012, 185 – 186: 97 – 101.
- [47] Huang C H, Renew J E, Smeby K L, Pinkston K, Sedlak D L. Assessment of potential antibiotic contaminants in water and preliminary occurrence analysis [J]. *Journal of Contemporary Water Research and Education*, 2001, 120(1): 30 – 40.
- [48] Xuan R C, Arisi L, Wang Q Q, Yates S R, Biswas K C. Hydrolysis and photolysis of oxytetracycline in aqueous solution [J]. *Journal of Environmental Science and Health: Part B*, 2010, 45(1): 73 – 81.
- [49] Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment—A review Part I [J]. *Chemosphere*, 2009, 75(4): 417 – 434.
- [50] Białk-Bielinska A, Stolte S, Matzke M, Fabianska A, Maszkowska J, Kołodziejska M, Liberek B, Stepnowski P, Kumirsk J. Hydrolysis of sulphonamides in aqueous solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 221 – 222: 264 – 274.
- [51] Werner J J, Arnold W A, McNeill K. Water hardness as a photochemical parameter: Tetracycline photolysis as a function of calcium concentration, magnesium concentration, and pH [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(23): 7236 – 7241.
- [52] Pouliquen H, Delépée R, Larhantec-Verdier M, Morvan M L, Bris H L. Comparative hydrolysis and photolysis of four antibacterial agents (oxytetracycline oxolinic acid, flumequine and florfenicol) in deionised water, freshwater and seawater under abiotic conditions [J]. *Aquaculture*, 2007, 262(1): 23 – 28.
- [53] Wammer K H, Korte A R, Lundeen R A, Sundberg J E, McNeill K, Arnold W A. Direct photochemistry of three fluoroquinolone antibacterials: Norfloxacin, ofloxacin, and enrofloxacin [J]. *Water Research*, 2013, 47(1): 439 – 448.
- [54] Lai H T, Wang T S, Chou C C. Implication of light sources and microbial activities on degradation of sulfonamides in water and sediment from a marine shrimp pond [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(8): 5017 – 5023.
- [55] Werner J J, McNeill K, Arnold W A. Photolysis of chlortetracycline on a clay surface [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(15): 6932 – 6937.
- [56] Di Paola A, Addamo M, Augugliaro V, García-López E, Loddo V, Marcì G, Palmisano L. Photodegradation of lincomycin in aqueous solution [J]. *International Journal of Photoenergy*, 2006, 1: 1 – 6.
- [57] Tong L, Eichhorn P, Pérez S, Wang Y X, Barceló D. Photodegradation of azithromycin in various aqueous

- systems under simulated and natural solar radiation: Kinetics and identification of photoproducts [J]. *Chemosphere*, 2011, 83(3): 340–348.
- [58] Tong L, Pérez S, Gonçalves C, Alpendurada F, Wang Y X, Barceló D. Kinetic and mechanistic studies of the photolysis of metronidazole in simulated aqueous environmental matrices using a mass spectrometric approach [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 399(1): 421–428.
- [59] Wammer K H, Slattery M T, Stemig A M, Ditty J L. Tetracycline photolysis in natural waters: Loss of antibacterial activity [J]. *Chemosphere*, 2011, 85(9): 1505–1510.
- [60] Maki T, Hasegawa H, Kitami H, Fumoto K, Munekage Y, Ueda K. Bacterial degradation of antibiotic residues in marine fish farm sediments of Uranouchi Bay and phylogenetic analysis of antibiotic-degrading bacteria using 16S rDNA sequences [J]. *Fisheries Science*, 2006, 72(4): 811–820.
- [61] Girardi C, Greve J, Lamshöft M, Fetzner I, Miltner A, Schäffer A, Kästner M. Biodegradation of ciprofloxacin in water and soil and its effects on the microbial communities [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 198: 22–30.

Analysis of Antibiotics in Groundwater: A Review

QI Yan-jie, LIU Fei*

(Beijing Key Laboratory of Water Resources and Environmental Engineering, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Antibiotics as emerging organic pollutants, which do harm to humans and the environment, have aroused widespread attention. The pollution status of antibiotics in groundwater has become a research hotspot. Antibiotics in groundwater mainly derive from the antibiotic production industry, medical and health departments, animal husbandry and aquaculture. The trace-level antibiotics in groundwater increase bacterial resistance, damage human health by reducing immunity, causing abnormal or allergic reaction, carcinogenesis, teratogenesis and mutagenesis. There are various detection techniques for antibiotics in groundwater. For example, enzyme linked immunosorbent assay is usually applied to screen antibiotic contamination. However, Gas Chromatography–Mass Spectrometry is rarely used, due to complicated processes. Capillary Chromatography detection technology has the advantages of low sample consumption and low analysis cost, but the poor reproducibility is its weakness. Liquid Chromatography has been widely used, among which Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry is the most commonly used detection technique with high sensitivity, low detection limit and high efficiency. Many studies have reported occurrences of antibiotics in groundwater in many countries. The detected concentrations range from 1 to 10^4 ng/L, and the detected types are mainly sulfonamides, tetracyclines, quinolones and macrolides antibiotics. Antibiotics in groundwater systems undergo a series of migration and transformation behaviours, such as adsorption, hydrolysis, photolysis and biodegradation. The main research direction for the future, including establishment of perfect detection methods and pretreatment technologies, comprehensive groundwater pollution investigation, analysis of antibiotics metabolites and its toxicity, treatment of antibiotics contamination are also discussed in this paper.

Key words: groundwaters; antibiotics; detection technology; migration and transformation